

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-275605  
(P2002-275605A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テグスト*(参考)
C 2 2 F 1/14		C 2 2 F 1/14	3 B 1 1 4
A 4 4 C 27/00		A 4 4 C 27/00	4 K 0 4 4
C 2 2 C 5/04		C 2 2 C 5/04	
45/00		45/00	
C 2 3 C 30/00		C 2 3 C 30/00	B
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-81989(P2001-81989)

(22) 出願日 平成13年3月22日 (2001.3.22)

(71) 出願人 000001960

シチズン時計株式会社  
東京都西東京市田無町六丁目1番12号

(72) 発明者 渋谷 義雄

東京都西東京市田無町六丁目1番12号 シ  
チズン時計株式会社内

(72) 発明者 廣江 誠一

東京都西東京市田無町六丁目1番12号 シ  
チズン時計株式会社内

(72) 発明者 佐藤 博司

東京都西東京市田無町六丁目1番12号 シ  
チズン時計株式会社内

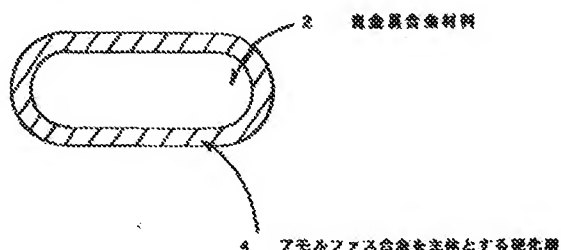
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 貴金属装飾部品とその製造方法および貴金属装飾部品の製造装置

(57) 【要約】

【課題】 高硬度でキズのつきにくいPを含む貴金属装飾部品とその製造方法および貴金属装飾部品の製造装置を提供すること。

【解決手段】 Pを含む貴金属装飾部品の表面にアモルファス合金を主体とする硬化層を形成させることにより、耐衝撃によるキズが発生しない高硬度の貴金属装飾部品が達成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 貴金属合金材料の表面に硬化層を有する貴金属裝飾部品であって、前記硬化層がアモルファス合金を主体とする硬化層である貴金属裝飾部品。

【請求項2】 前記貴金属合金材料がPtを含有することを特徴とする請求項1に記載の貴金属裝飾部品

【請求項3】 前記硬化層がPtを含有することを特徴とする請求項1に記載の貴金属裝飾部品

【請求項4】 前記硬化層がPt-Cu-Ni-P系合金、Pt-Pd-Cu-Ni-P系合金、Pt-Ni-P系合金またはPt-Pd-Ni-P系合金のうちのいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の貴金属裝飾部品。

【請求項5】 真空装置内に貴金属合金材料を配置する工程と、真空装置内を真空排気した後不活性ガスを導入した雰囲気中で貴金属合金材料の表面を加熱手段により加熱し、表面のみを溶融させる工程と、表面のみが前記加熱手段により溶融させられた貴金属合金材料の表面を冷却媒体により急冷させる工程とを有する貴金属裝飾部品の製造方法。

【請求項6】 前記加熱手段が、高周波誘導加熱法であることを特徴とする請求項5に記載の貴金属裝飾部品の製造方法。

【請求項7】 前記加熱手段が、電子ビーム、レーザー光などの光線照射法であることを特徴とする請求項5に記載の貴金属裝飾部品の製造方法。

【請求項8】 前記冷却媒体が、水、液体窒素またはエチレングリコールのうちのいずれかであることを特徴とする請求項5に記載の貴金属裝飾部品の製造方法。

【請求項9】 ガス導入口とガス排気口を備え、内部が真空排気される真空装置と、前記真空装置とゲートバルブで接続されてガス導入口とガス排気口と冷却媒体導入口と冷却媒体排出口とを備えた冷却室と、前記真空装置内部に有し、貴金属合金材料を載置させる支持台と、前記支持台の近傍あるいは外部に有し、前記支持台上に載置された前記貴金属合金材料を加熱させる加熱手段と、前記冷却室内に有し、前記真空装置とゲートバルブを挟んで前記支持台の鉛直下部に有する冷却媒体により前記貴金属合金材料を急冷させる冷却容器とを有する貴金属裝飾部品の製造装置。

【請求項10】 前記加熱手段が、高周波誘導加熱法であることを特徴とする請求項9に記載の貴金属裝飾部品の製造装置。

【請求項11】 前記加熱手段が、電子ビーム、レーザー光などの光線照射法であることを特徴とする請求項9に記載の貴金属裝飾部品の製造装置。

【請求項12】 前記冷却媒体が、水、液体窒素またはエチレングリコールのうちのいずれかであることを特徴とする請求項9に記載の貴金属裝飾部品の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面に硬化層を有しPtを含有する貴金属裝飾部品とその製造方法および貴金属裝飾部品の製造装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】時計ケース、時計バンド、時計ベゼル、ピアス、イヤリング、指輪、メガネフーム、ペンダント、ネックレス、ブレスレット、ブローチなどの裝飾部品にはAu、Ag、Pd、Ptなどの軟質貴金属材料が使用されているが、使用中のキズ発生などによる外観品質の低下が大きな問題として指摘されている。これは主に、軟質貴金属材料自身の表面硬度がビッカース硬度でHv=200程度の低硬度であることに起因するものであり、解決を目指して種々の硬化処理が試みられている。

【0003】軟質貴金属材料の硬化方法には、軟質貴金属材料表面に被膜を被覆形成する方法と軟質貴金属材料自身を硬化する方法がある。

【0004】軟質貴金属材料表面に被膜を被覆形成する方法には、湿式メッキ、イオンプレーティングなどの手法があげられる。特に時計外装部品では、貴金属元素であるRhメッキ、Pdメッキ、Auメッキなどが広く行われているが、いずれのメッキ被膜も軟らかく使用中のキズが解消するまでには至っていない。またイオンプレーティングではPt膜、Rh膜などを被覆形成する手法があげられるが、これらPt膜、Rh膜などのイオンプレーティング被膜もメッキ被膜と同様に軟らかく、また密着性に難点があり剥離が発生しやすいという欠点があり、いずれも膜剥離問題に対しては完全に解決するまでには至っていない。

【0005】軟質基材自身を硬化する方法としては貴金属元素に、他の金属元素を添加し合金化させ貴金属材料自身を硬化させる方法があるが、Auの場合ではCu、Agを添加した18K、24Kなどの合金でもビッカース硬度はさほど上昇せず、また、Pd、PtなどにCu、Ni、Pなどを添加し合金化させた場合でも同様にビッカース硬度はさほど上昇しない。従って、使用中に発生するキズが解消するまでには至っていない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、使用中に傷が発生しない高硬度の裝飾部品、特にPtを含む貴金属裝飾部品とその製造方法および貴金属裝飾部品の製造装置を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の貴金属裝飾部品は、貴金属合金材料の表面に硬化層を有する貴金属裝飾部品であって、その硬化層がアモルファス合金を主体とする硬化層であることを特徴とする。貴金属合金材料はPtを含有することが好ましい。また硬化層はPtを含有することを好ましく、さらに硬化層はPt-Cu-N

i-P系合金、Pt-Pd-Cu-Ni-P系合金、Pt-Ni-P系合金またはPt-Pd-Ni-P系合金のいずれかであることが好ましい。貴金属装飾部品は、時計ケース、時計バンド、時計ベゼル、ヒアス、イヤリング、指輪、メガネフレーム、ペンダント、ネックレス、ブレスレット、ブローチであることが好ましい。

【0008】本発明の貴金属装飾部品の製造方法は、真空装置内に貴金属合金材料を配置する工程と、真空装置内を真空排気した後に不活性ガスを導入した雰囲気中で貴金属合金材料の表面を加熱手段により加熱し表面のみを溶解させる工程と、表面のみが前記加熱手段により溶解させられた貴金属合金材料の表面を冷却媒体により急冷させる工程とを有することを特徴とする。加熱手段は、高周波誘導加熱または電子ビーム、レーザー光などの光線照射であることが好ましい。また冷却媒体は、水、液体窒素またはエチレングリコールのいずれかであることが好ましい。

【0009】本発明の貴金属装飾部品の製造装置は、ガス導入口とガス排気口を備え内部が真空排気される真空装置と、前記真空装置とゲートバルブで接続されてガス導入口とガス排気口と冷却媒体導入口と冷却媒体排出口を備えた冷却室と、前記装置内部に設けられて貴金属合金材料を載置させる支持台と、前記支持台の近傍あるいは外部に設けられて前記支持台上に載置された前記貴金属合金材料を加熱させる加熱手段と、前記冷却室内部に設けられて前記真空装置とゲートバルブを挟んで前記支持台の鉛直下方部に設けられて冷却媒体により前記貴金属合金材料を急冷させる冷却容器とを備えたことを特徴とする。加熱手段は、高周波誘導加熱または電子ビーム、レーザー光などの光線照射であることが好ましい。また冷却媒体は、水、液体窒素またはエチレングリコールのいずれかであることが好ましい。

【0010】具体的には、Ptを含有するPt-Cu-Ni-P系合金、Pt-Pd-Cu-Ni-P系合金、Pt-Ni-P系合金またはPt-Pd-Ni-P系合金のいずれか、からなる時計ケース、時計バンド、時計ベゼル、ヒアス、イヤリング、指輪、メガネフレーム、ペンダント、ネックレス、ブレスレット、ブローチなどの貴金属合金材料の表面にアモルファス合金を主体とする硬化層を形成させることである。

【0011】上記目的を達成するために、本発明の貴金属合金材料の表面にアモルファス合金を主体とする硬化層を形成させる製造方法は、真空装置内に貴金属装飾部品を配置する工程と、真空排気した後に不活性ガスを導入した雰囲気中で貴金属装飾部品の表面のみを加熱手段により溶解させる工程と、冷却媒体により貴金属装飾部品の表面を急冷させる工程とからなる工程を経ることにアモルファス合金を主体とする硬化層を形成させることを特徴とするものである。

【0012】具体的には、Ptを含有するPt-Cu-

Ni-P系合金、Pt-Pd-Cu-Ni-P系合金、Pt-Ni-P系合金またはPt-Pd-Ni-P系合金のいずれか、からなる時計ケース、時計バンド、時計ベゼル、ヒアス、イヤリング、指輪、メガネフレーム、ペンダント、ネックレス、ブレスレット、ブローチなどの貴金属合金材料の表面のみを不活性ガス雰囲気中で高周波誘導加熱またはレーザー光、電子ビームなどの光線照射により加熱した後、水、液体窒素、エチレングリコール中に浸漬させて急冷させることで、貴金属合金材料の表面に高硬度のアモルファス合金を主体とする硬化層を形成させることが可能となる。

【0013】また、本発明の貴金属合金材料の表面にアモルファス合金を主体とする硬化層を形成させる貴金属装飾部品の製造装置は、ガス導入口とガス排気口を備え内部が真空排気される装置と、前記装置内部に設けられて貴金属合金材料を載置させる支持台と、前記支持台の近傍または外部に設けられて前記支持台上に載置された前記貴金属合金材料を高周波誘導加熱または光線照射などにより加熱させる加熱手段と、前記装置内部の前記支持台の鉛直下方部に設けられて水、液体窒素、エチレングリコールなどの冷却媒体により前記貴金属合金材料を急冷させる容器とを備えたことを特徴とするものである。

【0014】(作用)アモルファス合金を主体とする硬化層は各種あるが、その特徴はいずれも酸やアルカリに対して長時間の浸漬でも腐蝕が全く発生せず、機械的強度が高いことである。さらにアモルファス合金の持つ特徴として高鏡面性が挙げられる。そこで、Ptを含有するPt-Cu-Ni-P系合金、Pt-Pd-Cu-Ni-P系合金、Pt-Ni-P系合金またはPt-Pd-Ni-P系合金のいずれか、からなる貴金属合金材料を使用し、あらかじめ、時計ケース、時計バンド、時計ベゼル、ヒアス、イヤリング、指輪、メガネフレーム、ペンダント、ネックレス、ブレスレット、ブローチなどの所望の形状に作製後、不活性ガス雰囲気中で高周波誘導加熱またはレーザー光、電子ビームなどの光線照射により加熱した後、水、液体窒素、エチレングリコール中に浸漬させて急冷させることで、Ptを含む貴金属合金材料の表面に高硬度のアモルファス合金を主体とする硬化層が形成され、耐衝撃によるキズが発生しない高硬度の貴金属装飾部品が達成されるのである。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の貴金属装飾部品は、Ptを含有するPt-Cu-Ni-P系合金、Pt-Pd-Cu-Ni-P系合金、Pt-Ni-P系合金またはPt-Pd-Ni-P系合金のいずれか、からなる時計ケース、時計バンド、時計ベゼル、ヒアス、イヤリング、指輪、メガネフレーム、ペンダント、ネックレス、ブレスレット、ブローチなどの貴金属合金材料の表面に硬化層を有する貴金属装飾部品であって、その硬化層がアモ

ルファス合金を主体とする硬化層であることを特徴とするものである。

【0016】本発明の貴金属装飾部品の製造方法は、真空装置内に貴金属合金材料を配置し、真空装置内を真空排気した後、不活性ガスを導入した雰囲気中で貴金属合金材料の表面を高周波誘導加熱または電子ビーム、レーザー光などの光線照射により加熱し表面のみを溶融させた後、貴金属合金材料を水、液体窒素またはエチレングリコールなどの冷却媒中に浸漬させて急冷させることで貴金属合金材料の表面にアモルファス合金を主体とする硬化層が形成された貴金属装飾部品が達成されることを特徴とする。

【0017】本発明の貴金属装飾部品の製造装置は、ガス導入口とガス排気口を備え内部が真空排気可能となっている真空装置とゲートバルブで接続されてガス導入口とガス排気口と冷却媒体導入口と冷却媒体排出口を備えた冷却室から構成され、真空装置内部には貴金属合金材料を載置させる支持台が設けられており、貴金属合金材料を加熱するための加熱手段は高周波コイルの場合には支持台の近傍に配置され、電子ビーム、レーザー光などの光線照射の場合には真空装置の外部にそれぞれの加熱手段が設けられている。冷却室の内部には、貴金属合金材料を急冷させるための水、液体窒素またはエチレングリコールなどの冷却媒体が入れられた冷却容器が設けられていることを特徴とする。

【0018】(実施例1) 本発明の第1の実施例を図1および図2を用いて説明する。図1は貴金属合金材料2の表面にアモルファス合金を主体とする硬化層4を形成させた構造を示す断面模式図である。図2は貴金属合金材料6を、表面にアモルファス合金を主体とする硬化層が形成された貴金属装飾部品8にするための製造装置を示す模式図である。ガス導入口14とガス排気口16を備えた真空装置10の内部に部品支持台18を配置し、この部品支持台18上に貴金属合金材料6を載置し、貴金属合金材料6の外側に加熱手段として外部の高周波電源と接続された高周波コイル20が配置されている。部品支持台18は、中央部分で2分割されていて鉛直下方に90°開閉することが可能な構造となっている。またゲートバルブ12を挟んで真空装置10の鉛直下方には、冷却媒体導入口26と冷却媒体排出口28とガス導入口32とガス排気口34を備えた冷却室22が接続されていて、冷却室22の内部には冷却容器24が配置され、その内部には冷却媒体導入口26を通じて冷却媒体30が入れられている。

【0019】以下に、表面にアモルファス合金を主体とする硬化層を形成した貴金属装飾部品8の具体的な製造方法を説明する。冷却室22内部の冷却容器24中に冷却媒体導入口26を通じて冷却媒体30である水が導入されている。またガス導入口32よりアルゴンガスが導入され、ガス排気口34を調整することにより冷却室2

2の内部の圧力が常圧(大気圧)に保たれている。まず真空装置10の内部の部品支持台18上に貴金属合金材料6を載置した。次に真空装置10の内部をガス排気口16を通じて残留ガス雰囲気の影響が排除される $1 \times 10^{-5}$  Torrまで高真空排気した後、ガス導入口14よりアルゴンガスを導入し圧力を10 Torrに調整した雰囲気中で部品支持台18上に載置された貴金属合金材料6の表面のみを高周波コイル20により加熱し表面のみを溶融させた後、高周波コイル20による加熱を停止し、すばやくガス排気口16を開けて真空装置10内部の雰囲気を常圧のアルゴンガス雰囲気とする。次いで真空装置10と冷却室22を接続させているゲートバルブ12を開き、2分割されている部品支持台18を鉛直下方に90°開けて表面のみが溶融された貴金属合金材料6を鉛直下方に落とす。鉛直下方に落とされた表面のみが溶融された貴金属合金材料6は冷却媒体30である水が導入された冷却室22中へ落下し、水中でその表面が急冷される。冷却が完了した後、冷却媒体排出口28より冷却媒体30である水を排出させ、貴金属装飾部品8を取り出した。

【0020】貴金属合金材料6には、Pd-Pt-Ni-P系合金とPd-Pt-Cu-Ni-P系合金からなる時計ケース、時計バンド、時計ベゼル、指輪およびメガネフレームを使用した。

【0021】(比較例) 本発明の比較例として、実施例1と全く同じPd-Pt-Ni-P系合金とPd-Pt-Cu-Ni-P系合金からなる時計ケース、時計バンド、時計ベゼル、指輪およびメガネフレームの表面に湿式メッキ法によりPdメッキ膜とイオンプレーティング法によりPt膜を形成させた。

【0022】実施例1で得られた貴金属装飾部品である時計ケース、時計バンド、時計ベゼル、指輪およびメガネフレームの結晶性、密着性、硬度の評価を行った。また同様に、比較例で得られた貴金属装飾部品である時計ケース、時計バンド、時計ベゼル、指輪およびメガネフレームの結晶性、密着性、硬度の評価を行った。貴金属合金材料は予めICP発光分析を行い組成を特定しておいたものを使用した。結晶性はX線回折( $\theta-2\theta$ 法)により測定を行いアモルファス合金特有のブロードなピークを示したものをアモルファス合金として合格とし、結晶ピークが観察されたものは結晶質と判定し不合格とした。密着性は引っかかり試験を行い剥離開始荷重を測定し剥離開始荷重400 gf以上を合格とした。硬度はビッカース硬度計により測定し負荷荷重100 gfでビッカース硬度 $Hv=500$ 以上を合格とした。これら3項目を全て合格したものを総合評価で合格とした。これら貴金属合金の組成と評価試験結果を表1に示す。試料番号1から10までが実施例、試料番号11から30までが実施例である。

【0023】

【表1】

	硬化処理 方法	試料 番号	貴金属合金材料の組成 (原子%)					貴金属裝飾 部品形状	結晶性 X線回折 結果	密着性 剥離開始 荷重(N)	硬度 (Hv)	総合 評価結果
			Pd	Pt	Cu	Ni	P					
実施例1	表面に 硬化層 を形成	1	5	70	5	5	15	メガネフレーム	アモルファス	剥離なし	590	合格
		2	5	65	5	10	15	時計ケース	アモルファス	剥離なし	510	合格
		3	5	65	5	5	20	時計バンド	アモルファス	剥離なし	590	合格
		4	5	60	5	10	20	時計ベゼル	アモルファス	剥離なし	600	合格
		5	5	75		5	15	指輪	アモルファス	剥離なし	620	合格
		6	5	70		10	15	メガネフレーム	アモルファス	剥離なし	670	合格
		7	5	65		15	15	時計ケース	アモルファス	剥離なし	710	合格
		8	5	70		5	20	指輪	アモルファス	剥離なし	630	合格
		9	5	65		10	20	時計バンド	アモルファス	剥離なし	650	合格
		10	5	60		15	20	時計ベゼル	アモルファス	剥離なし	690	合格
比較例	Pd メッキ層	11	5	70	5	5	15	メガネフレーム	アモルファス	290	320	不合格
		12	5	65	5	10	15	時計ケース	アモルファス	380	340	不合格
		13	5	65	5	5	20	時計バンド	アモルファス	290	320	不合格
		14	5	60	5	10	20	時計ベゼル	アモルファス	300	350	不合格
		15	5	75		5	15	指輪	アモルファス	300	360	不合格
		16	5	70		10	15	メガネフレーム	アモルファス	390	350	不合格
		17	5	65		15	15	時計ケース	アモルファス	310	360	不合格
		18	5	70		5	20	指輪	アモルファス	300	340	不合格
		19	5	65		10	20	時計バンド	アモルファス	330	370	不合格
		20	5	60		15	20	時計ベゼル	アモルファス	330	380	不合格
	Pt層	21	5	70	5	5	15	メガネフレーム	アモルファス	250	270	不合格
		22	5	65	5	10	15	時計ケース	アモルファス	260	300	不合格
		23	5	65	5	5	20	時計バンド	アモルファス	250	280	不合格
		24	5	60	5	10	20	時計ベゼル	アモルファス	270	310	不合格
		25	5	75		5	15	指輪	アモルファス	270	300	不合格
		26	5	70		10	15	メガネフレーム	アモルファス	310	330	不合格
		27	5	65		15	15	時計ケース	アモルファス	350	360	不合格
		28	5	70		5	20	指輪	アモルファス	270	300	不合格
		29	5	65		10	20	時計バンド	アモルファス	310	330	不合格
		30	5	60		15	20	時計ベゼル	アモルファス	340	350	不合格

【0024】表1から明らかなように、実施例であるPd5原子%-Pt70原子%-Cu5原子%-Ni5原子%-P15原子%組成、Pd5原子%-Pt65原子%-Cu5原子%-Ni10原子%-P15原子%組成、Pd5原子%-Pt65原子%-Cu5原子%-Ni15原子%-P20原子%組成、Pd5原子%-Pt60原子%-Cu5原子%-Ni10原子%-P20原子%組成、Pd5原子%-Pt75原子%-Ni5原子%-P15原子%組成、Pd5原子%-Pt70原子%-Ni10原子%-P15原子%組成、Pd5原子%-Pt65原子%-Ni15原子%-P15原子%組成、Pd5原子%-Pt70原子%-Ni5原子%-P20原子%組成、Pd5原子%-Pt65原子%-Ni10原\*50

\*子%-P20原子%組成、Pd5原子%-Pt60原子%-Ni15原子%-P20原子%組成の10組成からなる時計ケース、時計バンド、時計ベゼル、指輪およびメガネフレームなどの貴金属裝飾部品の表面にアモルファス合金を主体とする硬化層が形成されていることが確認された。これらの全てがX線回折の結果から結晶性はアモルファス特有のブロードなピークを示し(X線回折のピークは図示しない)アモルファスであった。密着性の評価ではいずれの組成とも引っかかり試験後に剥離は発生しなかった。また硬度の評価ではビッカース硬度がHv=590以上であった。従って、総合評価は合格であった。

【0025】これらに対し、実施例1と全く同じ組成、



同じ貴金属裝飾部品の表面にPdメッキ膜とPt膜を形成させた比較例では、結晶性の評価では全ての組成でアモルファスであったが、密着性の評価では引っかかり試験による剥離開始荷重が350gf以下と低く、硬度の評価でもビッカース硬度がHv=380以下と低い値となっている。従って、比較例では全て総合評価は不合格であった。

【0026】(実施例2)本発明の第2の実施例を図3を用いて説明する。図3は実施例1とは異なった方法により貴金属合金材料6の表面にアモルファス合金を主体とする硬化層が形成された貴金属裝飾部品8にするための製造装置を示す模式図である。ガス導入口42とガス排気口44を備えた真空装置36の内部に部品支持台46を配置し、この部品支持台46上に貴金属合金材料6を載置してあり、部品支持台46は、中央部分で2分割されていて鉛直下方に90°開閉することが可能な構造となっている。貴金属合金材料6を加熱するための手段として、真空装置36の外部に電子ビーム発生装置48が配置され、電子ビーム発生装置48により生成された電子ビームを石英からなる窓40を通じて真空装置36の内部に導入し、貴金属合金材料6を加熱させる構成となっている。またゲートバルブ38を挟んで真空装置36の鉛直下方には、冷却媒体導入口54と冷却媒体排出口56とガス導入口60とガス排気口62を備えた冷却室50が接続されていて、冷却室50の内部には冷却容器52が配置され、その内部には冷却媒体導入口54を通じて冷却媒体58が入れられている。

【0027】以下に、表面にアモルファス合金を主体とする硬化層を形成した貴金属裝飾部品8の具体的な製造方法を説明する。冷却室50内部の冷却容器52中に冷却媒体導入口54を通じて冷却媒体58である液体窒素が導入されている。またガス導入口60よりヘリウムガスが導入され、ガス排気口62を調整することにより冷却室50の内部の圧力が常圧に保たれている。まず真空装置36の内部の部品支持台46上に貴金属合金材料6を載置した。次に真空装置36の内部をガス排気口44を通じて残留ガス雰囲気の影響が排除される $1 \times 10^{-6}$  Torrまで高真空排気した後、ガス導入口42よりヘリウムガスを導入し圧力を1 Torrに調整した雰囲気中に電子ビーム発生装置48により生成された電子ビームを石英からなる窓40を通じて真空装置36の内部に導入し、部品支持台46上に載置された貴金属合金材料6の表面のみを加熱し表面のみを溶融させた後、

電子ビームによる加熱を停止し、すばやくガス排気口44を開けて真空装置36内部の雰囲気常圧のヘリウムガス雰囲気とする。次いで真空装置36と冷却室50を接続させているゲートバルブ38を開き、2分割されている部品支持台46を鉛直下方に90°開けて表面のみが溶融された貴金属合金材料6を鉛直下方に落とす。鉛直下方に落とされた表面のみが溶融された貴金属合金材料6は冷却媒体58である液体窒素が導入された冷却室50中へ落下し、液体窒素中でその表面が急冷される。冷却が完了した後、冷却媒体排出口56より冷却媒体58である液体窒素を排出させ、貴金属裝飾部品8を取り出した。

【0028】本実施例では貴金属合金材料6には、Pt-Ni-P系合金からなるペンダント、ピアス、イヤリングを使用した。電子ビームの照射条件はエネルギー20~100keV、パルス幅10~200nsの範囲内で任意に調整した。

【0029】本実施例では、ペンダント、ピアス、イヤリングからなる貴金属合金材料に到達した電子ビームエネルギーを直ちに熱エネルギーに変換して貴金属合金材料の表面のみを加熱活性化し表面のみを溶融させるため、ビームエネルギー、パルス幅を任意の値に調整したので、加熱され溶融する領域は表面近傍に限られ、さらにパルス照射のために貴金属合金材料の内部の温度はほとんど上昇せず貴金属合金材料としての特性はほとんど影響を受けずに表面に硬化層を形成させる処理が可能であった。

【0030】実施例2で得られた貴金属裝飾部品であるペンダント、ピアス、イヤリングの結晶性、密着性、硬度の評価を行った。貴金属合金材料は予めICP発光分析を行い組成を特定しておいたものを使用した。結晶性はX線回折( $\theta-2\theta$ 法)により測定を行いアモルファス合金特有のブロードなピークを示したものをアモルファス合金として合格とし、結晶ピークが観察されたものは結晶質と判定し不合格とした。密着性は引っかかり試験を行い剥離開始荷重を測定し剥離開始荷重400gf以上を合格とした。硬度はビッカース硬度計により測定し負荷荷重100gfでビッカース硬度Hv=500以上を合格とした。これら3項目を全て合格したものを総合評価で合格とした。これら貴金属合金の組成と評価試験結果を表2に示す。

【0031】

【表2】

	試料 番号	貴金属合金材料の 組成(原子%)			貴金属装飾 部品形状	結晶性	密着性	硬度 (Hv)	総合 評価結果		
										X線回折 結果	剥離開始 荷重(gf)
		Pt	Ni	P							
実施例2	31	80	5	15	イヤリング	アモルファス	剥離なし	660	合格		
	32	75	10	15	イヤリング	アモルファス	剥離なし	710	合格		
	33	70	15	15	ピアス	アモルファス	剥離なし	770	合格		
	34	75	5	20	ピアス	アモルファス	剥離なし	660	合格		
	35	70	10	20	イヤリング	アモルファス	剥離なし	700	合格		
	36	65	15	20	ペンダント	アモルファス	剥離なし	760	合格		
	37	70	5	25	ピアス	アモルファス	剥離なし	680	合格		
	38	65	10	25	ペンダント	アモルファス	剥離なし	720	合格		
	39	60	15	25	ペンダント	アモルファス	剥離なし	780	合格		

【0032】表2から明らかなように、実施例であるPt80原子%—Ni5原子%—P15原子%組成、Pt75原子%—Ni10原子%—P15原子%組成、Pt70原子%—Ni15原子%—P15原子%組成、Pt75原子%—Ni5原子%—P20原子%組成、Pt70原子%—Ni10原子%—P20原子%組成、Pt65原子%—Ni15原子%—P20原子%組成、Pt70原子%—Ni5原子%—P25原子%組成、Pt65原子%—Ni10原子%—P25原子%組成、Pt60原子%—Ni15原子%—P25原子%組成の9組成からなるペンダント、ピアス、イヤリングなどの貴金属装飾部品の表面にアモルファス合金を主体とする硬化層が形成されていることが確認された。これらの全てがX線回折の結果から結晶性はアモルファス特有のブロードなピークを示し(X線回折のピークは図示しない)アモルファスであった。密着性の評価ではいずれの組成とも引っかかり試験後に剥離は発生しなかった。また硬度の評価ではビッカース硬度がHv=660以上であった。従って、総合評価は合格であった。

【0033】(実施例3)本発明の第3の実施例を図4を用いて説明する。図4は実施例1とは異なった方法により貴金属合金材料6の表面にアモルファス合金を主体とする硬化層が形成された貴金属装飾部品8にするための製造装置を示す模式図である。ガス導入口70とガス排気口72を備えた真空装置64の内部に部品支持台74を配置し、この部品支持台74上に貴金属装飾部品6を載置してあり、部品支持台74は、中央部分が2分割されていて鉛直下方に90°開閉することが可能な構造となっている。貴金属合金材料6を加熱するための手段として、真空装置64の外部にレーザー光源76が配置され、レーザー光源76からレーザー光を発生させ、光学系を使用して石英からなる窓68を通じて真空装置64\*50

\*4の内部に導入し、貴金属合金材料6を加熱させる構成となっている。またゲートバルブ66を挟んで真空装置64の鉛直下方には、冷却媒体導入口82と冷却媒体排出口84とガス導入口88とガス排気口90を備えた冷却室78が接続されていて、冷却室78の内部には冷却容器80が配置され、その内部には冷却媒体導入口82を通じて冷却媒体86が入れられている。

【0034】以下に、表面にアモルファス合金を主体とする硬化層を形成した貴金属装飾部品8の具体的な製造方法を説明する。冷却室78内部の冷却容器80中に冷却媒体導入口82を通じて冷却媒体86であるエチレングリコールが導入されている。またガス導入口88よりアルゴンガスが導入され、ガス排気口90を調整することにより冷却室78の内部の圧力が常圧に保たれている。まず真空装置64の内部の部品支持台74上に貴金属合金材料6を載置した。次に真空装置64の内部をガス排気口72を通じて残留ガス等雰囲気の影響が排除される $1 \times 10^{-5}$  Torrまで高真空排気した後、ガス導入口70よりアルゴンガスを導入し圧力を5 Torrに調整した雰囲気中にレーザー光源76からレーザー光を発生させ、光学系を使用して石英からなる窓68を通じて真空装置64の内部に導入し、部品支持台74上に載置された貴金属合金材料6の表面のみを加熱し表面のみを溶融させた後、レーザー光による加熱を停止し、すばやくガス排気口72を開けて真空装置64内部の雰囲気を常圧のアルゴンガス雰囲気とする。次いで真空装置64と冷却室78を接続させているゲートバルブ66を開き、2分割されている部品支持台74を鉛直下方に90°開けて表面のみが溶融された貴金属合金材料6を鉛直下方に落とす。鉛直下方に落とされた表面のみが溶融された貴金属合金材料6は冷却媒体86である水が導入された冷却室78中へ落下し、エチレングリコール中でそ

の表面が急冷される。冷却が完了した後、冷却媒体排出口84より冷却媒体86であるエチレングリコールを排出させ、貴金属装飾部品8を取り出した。

【0035】本実施例では貴金属合金材料6には、Pt-Cu-Ni-P系合金からなるブローチ、プレスレット、ネックレスを使用した。また貴金属装飾部品材料にはPt-Cu-Ni-P系合金を使用した。レーザー光源には波長193nmのArFエキシマレーザーを使用した。ArFエキシマレーザーの照射条件は平均出力20~100W、パルス幅10~20ns、パルス繰り返し数10~200ppsの範囲内で任意に調整した。

【0036】本実施例では、ブローチ、プレスレット、ネックレスからなる貴金属装飾部品に到達したレーザーエネルギーを直ちに熱エネルギーに変換して部品表面を加熱活性化し表面だけを溶融させるが、このときにレーザー出力、パルス幅、パルス繰り返し数を任意の値に調整したので、加熱され溶融する領域は表面近傍に限られ、さらにパルス照射のために貴金属装飾部品の温度はほとんど上昇せず貴金属合金材料としての特性はほとんど\*

\*と影響を受けずに表面に硬化層を形成させる処理が可能であった。

【0037】実施例3で得られた貴金属装飾部品であるブローチ、プレスレット、ネックレスの結晶性、密着性、硬度の評価を行った。貴金属合金材料は予めICP発光分析を行い組成を特定しておいたものを使用した。結晶性はX線回折(θ-2θ法)により測定を行いアモルファス合金特有のブロードなピークを示したものをアモルファス合金として合格とし、結晶ピークが観察されたものは結晶質と判定し不合格とした。密着性は引っかかり試験を行い剥離開始荷重を測定し剥離開始荷重400gf以上を合格とした。硬度はビッカース硬度計により測定し負荷荷重100gfでビッカース硬度Hv=500以上を合格とした。これら3項目を全て合格したものを総合評価で合格とした。これら貴金属合金の組成と評価試験結果を表3に示す。

【0038】

【表3】

	試料 番号	貴金属合金材料の組成 (原子%)				貴金属装飾 部品形状	結晶性	密着性	硬度 (Hv)	総合 評価結果		
											X線回折 結果	剥離開始 荷重(gf)
		Pt	Cu	Ni	P							
実施例3	40	75	5	5	15	ネックレス	アモルファス	剥離なし	600	合格		
	41	70	5	10	15	ネックレス	アモルファス	剥離なし	610	合格		
	42	85	5	15	15	プレスレット	アモルファス	剥離なし	640	合格		
	43	70	5	5	20	ネックレス	アモルファス	剥離なし	580	合格		
	44	65	5	10	20	ブローチ	アモルファス	剥離なし	610	合格		
	45	80	5	15	20	ブローチ	アモルファス	剥離なし	650	合格		
	46	85	5	5	25	プレスレット	アモルファス	剥離なし	620	合格		
	47	80	5	10	25	プレスレット	アモルファス	剥離なし	640	合格		

【0039】表3から明らかなように、実施例であるPt75原子%-Cu5原子%-Ni5原子%-P15原子%組成、Pt70原子%-Cu5原子%-Ni10原子%-P15原子%組成、Pt65原子%-Cu5原子%-Ni15原子%-P15原子%組成、Pt70原子%-Cu5原子%-Ni5原子%-P20原子%組成、Pt65原子%-Cu5原子%-Ni10原子%-P20原子%組成、Pt60原子%-Cu5原子%-Ni15原子%-P20原子%組成、Pt65原子%-Cu5原子%-Ni5原子%-P25原子%組成、Pt60原子%-Cu5原子%-Ni10原子%-P25原子%組成の8組成からなるブローチ、プレスレット、ネックレスなどの貴金属装飾部品の表面にアモルファス合金を主体とする硬化層が形成されていることが確認された。これらの全てがX線回折の結果から結晶性はアモルファス※50

※特有のブロードなピークを示し(X線回折のピークは図示しない)アモルファスであった。密着性の評価ではいずれの組成とも引っかかり試験後に剥離は発生しなかった。また硬度の評価ではビッカース硬度がHv=580以上であった。従って、総合評価は合格であった。

【0040】貴金属合金材料6の表面を加熱し表面のみを溶融させる工程の雰囲気として実施例1と実施例3ではAr雰囲気、実施例3ではHe雰囲気をを用いたが、Ne、Krなどでもよく、重要なことは貴金属合金材料を構成する元素が酸化、窒化、炭化することを防止することであり、不活性ガス雰囲気に限らず真空雰囲気でもよい。またいずれの実施例とも減圧不活性ガス雰囲気であるが、真空装置内に残留ガス雰囲気の影響が排除される $1 \times 10^{-5}$  Torrまで高真空排気した後であれば、Ar、He、Ne、Krの常圧雰囲気でもよい。



【0041】実施例3では貴金属合金材料の加熱手段としてエキシマレーザーを用いたが、エキシマレーザーはArFに限らず、KrFエキシマレーザーでもよく、レーザー光にはエキシマレーザーに限らず、YAGレーザーなど他のレーザー光を用いてもよい。

【0042】貴金属合金材料の表面を加熱し表面のみを溶融させる加熱手段として、実施例2では電子ビームを使用し、電子ビームの照射条件はエネルギー20~100keV、パルス幅10~200nsの範囲内で任意に調整したが、この範囲の条件であればいずれの電子ビーム照射条件でよい。実施例3では波長193nmのArFエキシマレーザーを使用し、ArFエキシマレーザーの照射条件は平均出力20~100W、パルス幅10~20ns、パルス繰り返し数10~200ppsの範囲内で任意に調整したが、この範囲の条件であればいずれのレーザー照射条件でよい。重要なことは表面温度が上がりすぎて全体が溶融しないように、加熱し溶融する領域を表面近傍に限定することである。このためレーザー出力、電子ビームエネルギー、パルス幅、パルス繰り返し数を上記範囲内で任意に調整する必要がある。

【0043】貴金属裝飾部品として実施例1では時計ケース、時計バンド、時計ベゼル、指輪、メガネフレームを、実施例2ではペンダント、ピアス、イヤリングを実施例3ではブローチ、ブレスレット、ネックレスを具体例にあげて説明したが、貴金属裝飾部品はこれらに限らず、タイピン、ボタン、カフスボタン、アンクレットなど、どのような貴金属裝飾部品を使用しても実施例と同様な効果が得られる。

【0044】

【発明の効果】以上述べてきたように本発明によれば、Ptを含む貴金属合金材料で時計ケース、時計バンド、時計ベゼル、ピアス、イヤリング、指輪、メガネフレーム、ペンダント、ネックレス、ブレスレット、ブローチなどの所望の形状に作製後、貴金属合金材料の表面を不活性ガス雰囲気中で高周波誘導加熱またはレーザー光、電子ビームなどの光線照射により加熱した後、水、液体窒素、エチレングリコール中に浸漬させて急冷させることで、Ptを含む貴金属合金材料の表面に高硬度のアモルファス合金を主体とする硬化層が形成される。また本発明によって得られた貴金属裝飾部品は予め鏡面研磨加工処理を施してあればアモルファス合金を主体とする硬化層形成後も鏡面が維持されるため、裝飾性能の高い貴金属裝飾部品の提供が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の貴金属裝飾部品の実施形態を示す断面図である。

【図2】本発明の貴金属裝飾部品の製造装置の実施形態を示す模式図である。

【図3】本発明の貴金属裝飾部品の製造装置の実施形態

を示す模式図である。

【図4】本発明の貴金属裝飾部品の製造装置の実施形態を示す模式図である。

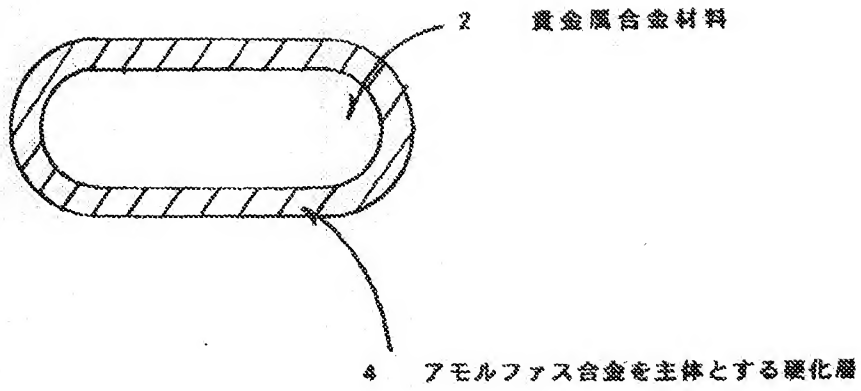
【符号の説明】

- 2 貴金属合金材料
- 4 アモルファス合金を主体とする硬化層
- 6 貴金属合金材料
- 8 貴金属裝飾部品
- 10 真空装置
- 12 ゲートバルブ
- 14 ガス導入口
- 16 ガス排気口
- 18 部品支持台
- 20 高周波コイル
- 22 冷却室
- 24 冷却容器
- 26 冷却媒体導入口
- 28 冷却媒体排出口
- 30 冷却媒体
- 32 ガス導入口
- 34 ガス排気口
- 36 真空装置
- 38 ゲートバルブ
- 40 窓
- 42 ガス導入口
- 44 ガス排気口
- 46 部品支持台
- 48 電子ビーム発生装置
- 50 冷却室
- 52 冷却容器
- 54 冷却媒体導入口
- 56 冷却媒体排出口
- 58 冷却媒体
- 60 ガス導入口
- 62 ガス排気口
- 64 真空装置
- 66 ゲートバルブ
- 68 窓
- 70 ガス導入口
- 72 ガス排気口
- 74 部品支持台
- 76 レーザー光源
- 78 冷却室
- 80 冷却容器
- 82 冷却媒体導入口
- 84 冷却媒体排出口
- 86 冷却媒体
- 88 ガス導入口
- 90 ガス排気口

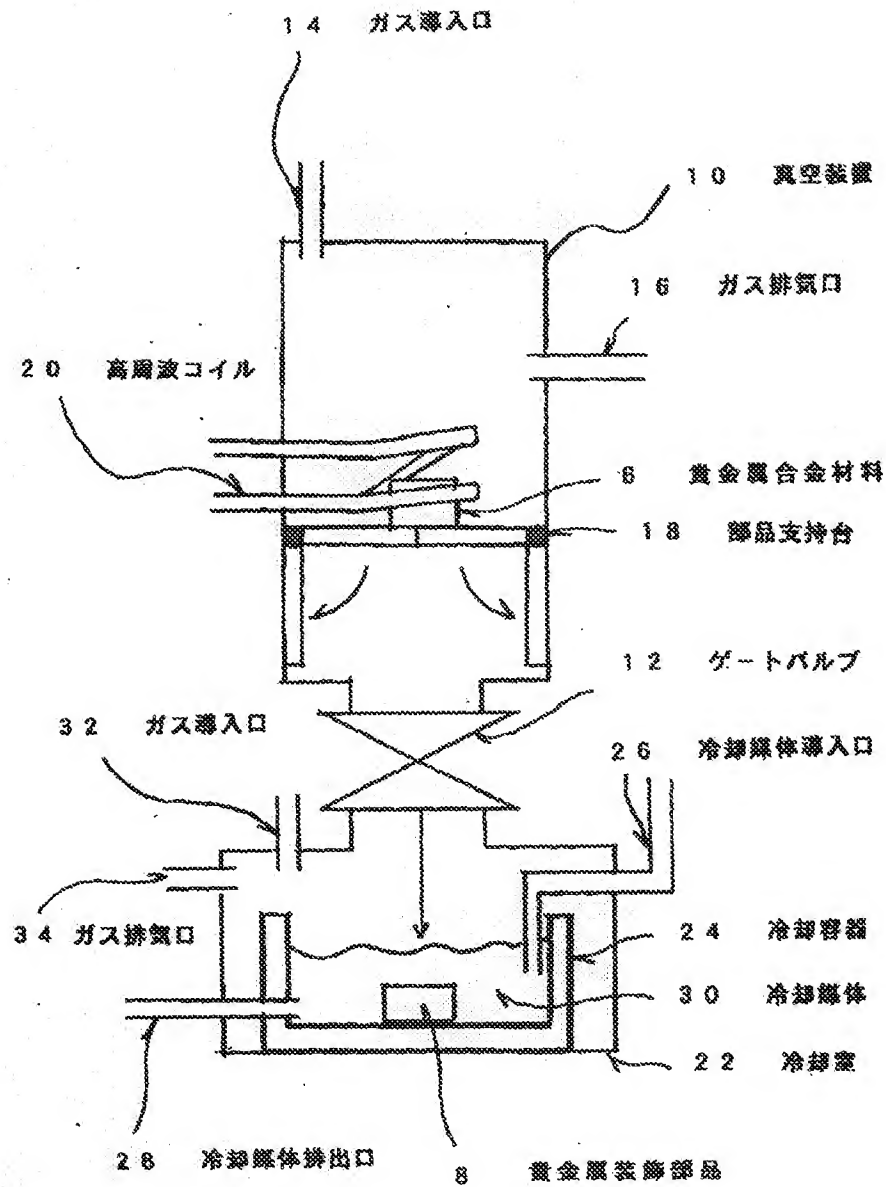
(10)

特開2002-275605

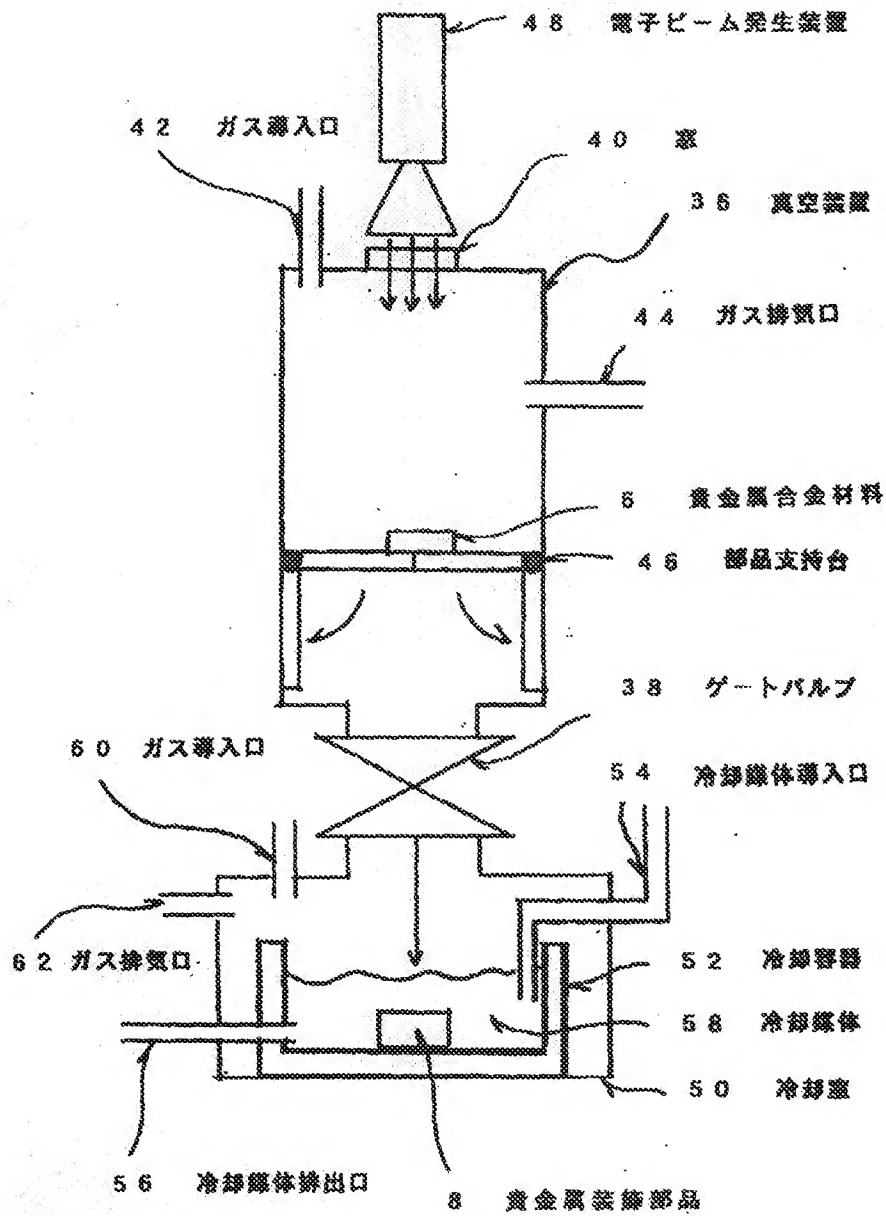
【図1】



【図2】

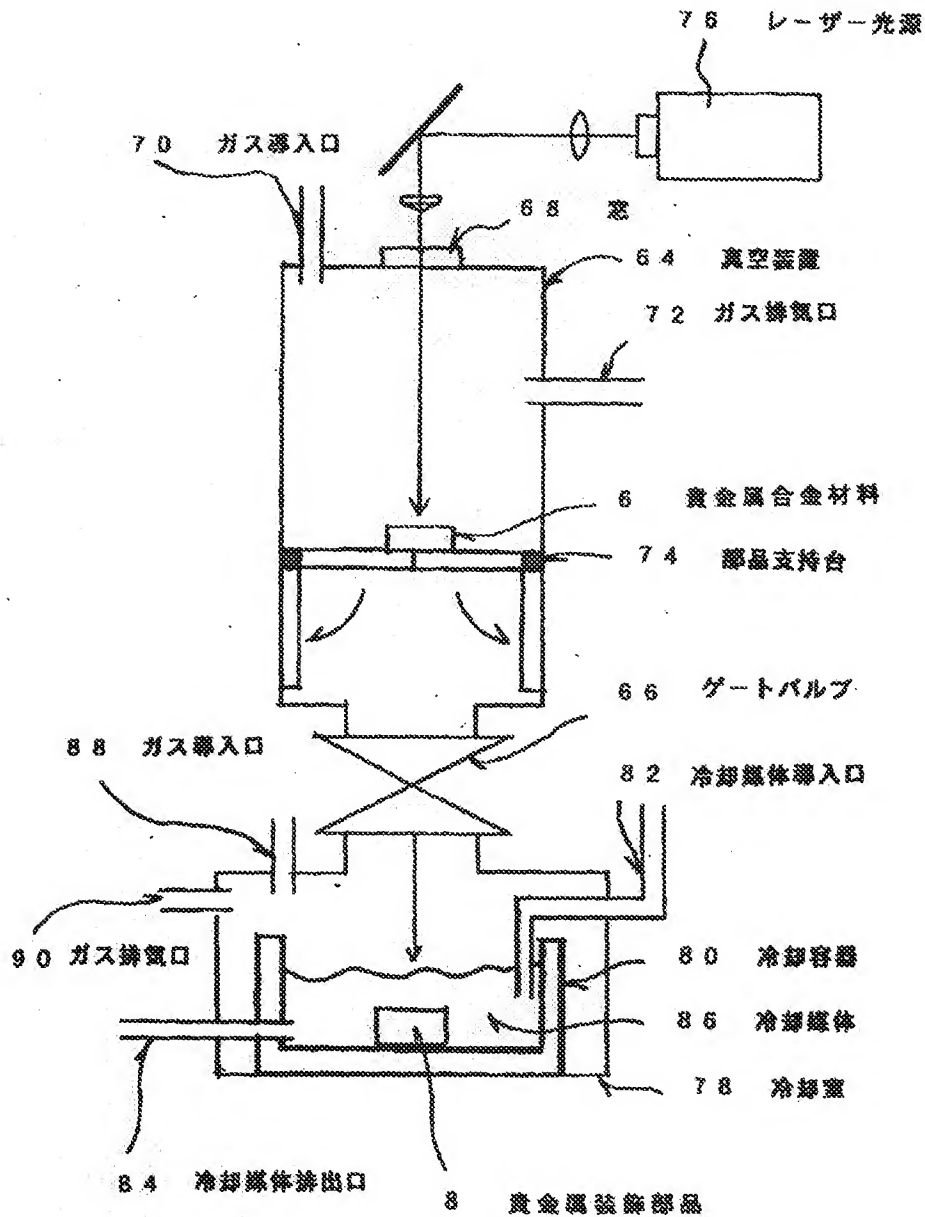


【図3】





【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

// C22F 1/00

識別記号

608  
613  
630  
673  
682

FI

C22F 1/00

テマコード(参考)

B

608  
613  
630C  
673  
682

(14)

特開2002-275605

692

692A

(72)発明者 佐藤 雅浩

東京都西東京市田無町六丁目1番12号 シ  
チズン時計株式会社内

Fターム(参考) 3B114 AA01 HH00 JA00 JB00

4X044 AA01 AB05 AB06 BA06 BA08

BB01 BB17 BC06 BC09 CA44

CA48 CA57 CA71